

УДК 547.1'13: 546.725: 542.06

Phenylvinylidene Clusters Containing ReFePt Metal Cores and Chelate Diphosphine Ligands at the Platinum Atom

Victor V. Verpekin^{*a}, Alexander A. Kondrasenko^a,
Ruslan O. Ergaev^b, Oleg S. Chudin^a,
Nina I. Pavlenko^a and Anatoly I. Rubaylo^{a,b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^b*Siberian Federal University*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Received 21.02.2017, received in revised form 08.04.2017, accepted 31.05.2017

Two different synthetic methods were applied to obtain heteronuclear phenylvinylidene clusters $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ (P-P – bis(diphenylphosphino)ethane (1), bis(diphenylphosphino)propane (2)). The compounds were studied by IR and NMR spectroscopy. Their molecular structures were proposed based on IR, NMR spectroscopic data.

Keywords: rhenium, platinum, iron, cluster, vinylidene, heterometallic complexes, vinylidene complexes.

DOI: 10.17516/1998-2836-0021.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: vvv@sany-ok.ru

Фенилвинилиденовые кластеры с остовом ReFePt, содержащие хелатные дифосфиновые лиганды при атоме платины

**В.В. Верпекин^а, А.А. Кондрасенко^а, Р. О. Ергаев^б,
О.С. Чудин^а, Н.И. Павленко^а, А.И. Рубайло^{а,б}**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24
^бСибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Двумя различными способами синтезированы гетеротрехъядерные фенилвинилиденовые кластеры типа $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ (где P-P – бис(дифенилфосфино)этан (1) или бис(дифенилфосфино)пропан (2)). Полученные соединения изучены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. На основе спектроскопических данных предложено строение кластеров.

Ключевые слова: рений, платина, железо, кластеры, винилиден, гетерометаллические комплексы, винилиденовые комплексы.

Введение

Исследования структуры, физико-химических свойств и закономерностей образования полиметаллических соединений с различными органическими лигандами вносят вклад в фундаментальные разделы современной химии, такие как теория строения и реакционной способности, теория процессов каталитического синтеза [1–6]. Наибольший интерес вызывают исследования гетерометаллических кластеров и комплексов, в которых неперехватные карбеновые лиганды координированы с несколькими атомами металлов [7–9].

Для получения кластерных гетерометаллических соединений используют в основном превращения органических молекул и лигандов на заранее сформированном металлическом центре в жестких условиях [10]. Однако такие методы индивидуальны для каждого случая, что не позволяет прогнозировать состав и строение конечного продукта.

Наиболее эффективный подход к получению гетерометаллических кластеров основан на способности моно- и биядерных гетерометаллических комплексов, содержащих неперехватные углеводородные лиганды, селективно присоединять координационно- и электронно-ненасыщенные металлосодержащие фрагменты [11–16]. Данный подход успешно реализован нами для синтеза би- и трехъядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов и кластеров [14, 17–19].

Несмотря на многообразие гетерометаллических μ_3 -винилиденовых кластеров в настоящее время известно лишь небольшое число таких соединений, содержащих атом рения. Первый μ_3 -винилиденовый кластер, содержащий атом рения $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$ (3), был получен относительно недавно, в 2009 г. [20], позже синтезированы и охарактеризованы кластер $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ (4) и кластеры, содержащие металлический остов ReFePd и хелатные дифосфиновые лиганды при атоме палладия, $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ ($\text{P-P} = \text{dppe}$ (5), dppp (6)) [21, 22]. Поэтому поиск новых путей синтеза, изучение закономерностей образования и свойств гетерометаллических винилиденовых комплексов рения является актуальным. В этой связи нами изучена возможность синтеза и свойства μ_3 -винилиденовых кластеров с остовом ReFePt и хелатными дифосфиновыми лигандами у атома платины.

Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере аргона. Растворители (бензол, диэтиловый эфир, петролейный эфир, тетрагидрофуран, хлористый метилен) предварительно очищали от примесей, следов воды и кислорода путем перегонки над соответствующими осушителями. Комплексы $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C=CHPh})\text{Pt}(\text{P-P})$ ($\text{P-P} = \text{dppe}$ (7); dppp (8)) и $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$ (3) синтезированы по методикам [20, 23]. В экспериментах использованы 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (Merck), 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан (Acros). Нонакарбонил дижелеза получали по методике [24].

Спектры ИК измеряли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия). Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P регистрировали на Фурье-спектрометре ЯМР AVANCE III 600 (Bruker, Германия). Химические сдвиги в спектрах были определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей и приведены в миллионных долях (м.д.). Константы спин-спиновых взаимодействий указаны в герцах (Гц).

Кластеры $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$ (1) и $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$ (2) синтезированы по следующим методикам:

Синтез $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$ (1)

Метод 1. К раствору 0,079 г (0,079 ммоль) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C=CHPh})\text{Pt}(\text{dppe})$ (7) в 10 мл бензола при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона добавляли 0,121 г (0,33 ммоль) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, фильтровали через канюль, затем упаривали в вакууме. Остаток растворяли в бензоле и наносили на колонку Al_2O_3 (5×2 см). Колонку элюировали смесью гексан-бензол (7:3) и бензолом. В первой темно-красной зоне после удаления растворителей, содержалось 0,048 г (53 %) $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$ (1). Из второй желтой зоны выделили 0,032 г (40 %) исходного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C=CHPh})\text{Pt}(\text{dppe})$ (7).

Метод 2. К раствору 0,061 г (0,059 ммоль) $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$ (3) в 10 мл бензола в инертной атмосфере добавляли 0,028 г (0,070 ммоль) dppe . Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, затем концентрировали при пониженном давлении до 1 мл и разбавили 10 мл гексана, образовался ярко-красный осадок. С выпавшего осадка декантировали маточный раствор, осадок промывали гексаном 3×2 мл и высушивали в вакууме. Получили 0,059 г (87 %) комплекса $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$ (1), идентифицированного по ИК-спектрам.

ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 1996, 1928, 1906, 1842 ($\nu(\text{CO})$); (KBr, cm^{-1}): 1994, 1926, 1902, 1843 ($\nu(\text{CO})$).

В спектрах ЯМР ^1H соотношение сигналов циклопентадиенильного лиганда двух изомеров составляет 3:1.

1 изомер:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 31,9 (дд, $-\text{CH}_2-$, $J_{\text{CP}} = 36$, $J_{\text{CP}} = 12$); 33,2 (дд, $-\text{CH}_2-$, $J_{\text{CP}} = 20$, $J_{\text{CP}} = 19$); 90,1 (с, C_5H_5); 96,6 (д, $^3J_{\text{CP}} = 29$, $\text{C}'=\text{C}^2\text{HPh}$); 125 – 137 ($-\text{Ph}$); 144,4 ($\text{C}_{\text{кл}}=\text{C}^2\text{HC}_6\text{H}_5$); 209,3 (с, $\text{Re}-\text{CO}$); 211,6 (с, $\text{Re}-\text{CO}$); 263,9 ($\mu-\text{C}'$, $J_{\text{CP}} = 4$).

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 2,46 (м, H , $-\text{CH}_2-$); 1,85 (м, H , $-\text{CH}_2-$); 2,32 (м, H , $-\text{CH}_2-$); 1,94 (м, H , $-\text{CH}_2-$); 5,13 (с, 5H, C_5H_5); 7,01 (д, H , $J_{\text{PH}} = 29$; $^4J_{\text{HP1}} = 7,7$, $^4J_{\text{HP2}} = 11,67$, $=\text{C}^2\text{HPh}$); 6,2 – 7,8 (25H, $-\text{Ph}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 52,56 (P_1 , $J_{\text{PP}} = 7,08$, $J_{\text{PtP}} = 3300$); 52,00 (P_2 , $J_{\text{PP}} = 7,08$, $J_{\text{PtP}} = 3600$).

2 изомер:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 32,5 (м, $-\text{CH}_2-$); 29,8 (м, $-\text{CH}_2-$); 89,4 (с, C_5H_5); 96,3 (д, $^3J_{\text{CP}} = 28$, $\text{C}'=\text{C}^2\text{HPh}$); 125 – 137 ($-\text{Ph}$); 142,2 ($\text{C}_{\text{кл}}=\text{C}^2\text{HC}_6\text{H}_5$); 207,4 (с, $\text{Re}-\text{CO}$); 209,1 (с, $\text{Re}-\text{CO}$); 255,1 ($\mu-\text{C}'$).

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 2,68 (м, H , $-\text{CH}_2-$); 2,60 (м, H , $-\text{CH}_2-$); 2,53 (м, H , $-\text{CH}_2-$); 2,45 (м, H , $-\text{CH}_2-$); 5,37 (с, 5H, C_5H_5); 6,2 – 7,8 (25H, $-\text{Ph}$); 7,11 (д, H , $^4J_{\text{HP1}} = 7,7$, $=\text{C}^2\text{HPh}$);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 48,76 (P_1 , $J_{\text{PP}} = 11,6$, $J_{\text{PtP}} = 3300$); 49,9 (P_2 , $J_{\text{PP}} = 11,6$, $J_{\text{PtP}} = 3500$).

Синтез $\text{CpReFePt}(\mu_3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$ (2)

Метод 1. К раствору 0,162 г (0,159 ммоль) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu-\text{C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppp})$ (8) в 10 мл бензола в инертной атмосфере добавляли 0,236 г (0,648 ммоль) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, фильтровали через канюль, а затем упаривали на водоструйном насосе. Остаток растворяли в бензоле и наносили на колонку Al_2O_3 (5×2 см). Колонку элюировали смесью гексан-бензол (6:4) и бензолом. В первой темно-красной зоне, после удаления растворителей, содержалось 0,057 г (31 %) $\text{CpReFePt}(\mu_3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$ (2). Из второй желтой зоны выделили 0,075 г (46 %) исходного комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu-\text{C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppp})$ (8).

Метод 2. К раствору 0,053 г (0,051 ммоль) $\text{CpReFePt}(\mu_3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$ (3) в 10 мл бензола в инертной атмосфере добавляли 0,025 г (0,06 ммоль) dppp . Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, затем концентрировали при пониженном давлении до 1 мл и разбавляли 10 мл гексана, образовался ярко-красный осадок. С выпавшего осадка декантировали маточный раствор, осадок промывали гексаном 3×2 мл и высушивали в вакууме. Получили 0,049 г (83 %) комплекса $\text{CpReFePt}(\mu_3-\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$ (2), идентифицированного по ИК-спектрам.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 1996, 1928, 1905, 1845 ($\nu(\text{CO})$).

В спектрах ЯМР ^1H соотношение сигналов циклопентадиенильного лиганда двух изомеров составляет 1:1.

1 изомер:

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 1,55 – 1,85 (м, 6H, $-(\text{CH}_2)_3-$); 4,95 (с, 5H, C_5H_5); 7,00 (дд, H , $J_{\text{CP}} = 10,6$, $J_{\text{CP}} = 8,6$, $J_{\text{PtH}} = 51$, $=\text{C}^2\text{HPh}$); 6,7 – 7,69 (25H, $-\text{Ph}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 1,52 (P_1 , $J_{\text{PP}} = 34,7$, $J_{\text{PtP}} = 3231$); -0,77 (P_2 , $J_{\text{PP}} = 34,7$, $J_{\text{PtP}} = 3488$).

2 изомер:

^1H ЯМР (CD_2Cl_2) δ : 5,35 (с, 5H, C_5H_5); 7,11 (д, H , $J_{\text{CP}} = 4$, $=\text{C}^2\text{HPh}$); 6,7 – 7,69 (25H, $-\text{Ph}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2) δ : -0,43 (P_1 , $J_{\text{PP}} = 35,6$, $J_{\text{PtP}} = 3449$); -1,54 (P_2 , $J_{\text{PP}} = 35,6$, $J_{\text{PtP}} = 3125$).

Результаты и обсуждение

Ранее на основе реакций биядерных комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{L})(\text{L}')$ ($\text{L} = \text{L}' = \text{PPh}_3$, $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$; $\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{L}' = \text{CO}$) с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в нашей группе была синтезирована серия трехъядерных μ_3 -винилиденовых кластеров $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{L})$, содержащих только терминальные фосфорсодержащие и карбонильные лиганды при атоме платины [25, 26]. Однако реакции биядерных винилиденовых MnPt комплексов, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды с нонакарбонил дижелеза приводили к отщеплению циклопентаденилатрикарбонил марганца и образованию продуктов переметаллирования исходных соединений (рис. 1) [27].

Только при реакции комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppm})$ с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ среди продуктов реакции был получен μ_3 -винилиденовый кластер $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\mu\text{-dppm})$ (**9**) с выходом 46 %, в котором dppm лиганд образовывал мостик между железо- и платинасодержащими фрагментами (рис. 1) [28]. Для ренийсодержащих комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pd}(\text{dppe})$ и $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pd}(\text{dppp})$ было показано, что их взаимодействие с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ приводит к образованию трехъядерных μ_3 -винилиденовых кластеров $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppe})$ (**5**) и $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{dppp})$ (**6**), однако в реакционной смеси образуются и другие продукты за счет взаимодействия образовавшихся кластеров **5** и **6** с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [21].

Для установления возможности получения гетерометаллических трехъядерных μ_3 -винилиденовых кластеров, содержащих при атоме платины хелатные дифосфиновые

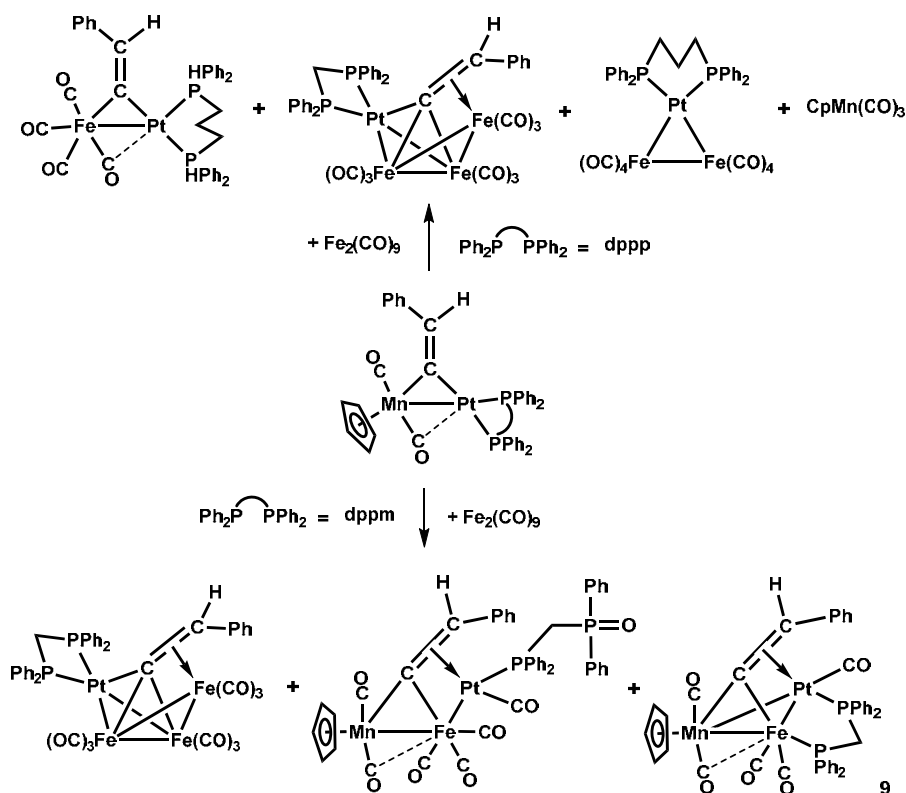


Рис. 1

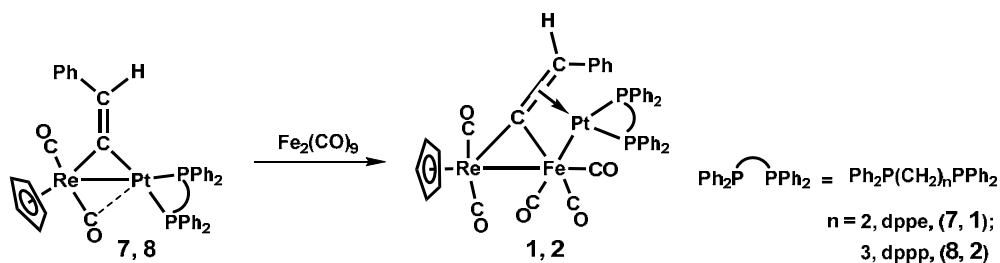


Рис. 2

лиганды путем присоединения третьего металлосодержащего фрагмента к биядерным μ -винилиденовым комплексам, нами были изучены реакции биядерных RePt комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppe})$ (7) и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{dppp})$ (8) с нонакарбонил дижелеза. Показано, что при взаимодействии комплексов 7 и 8 с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в бензоле при комнатной температуре получают новые триметаллические кластеры $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ ($\text{P-P} = \text{dppe}$ (1); dppp (2)) с выходами 53 и 41 % (рис. 2).

Полученные соединения представляют собой темно-красные мелкокристаллические вещества, устойчивые в инертной атмосфере, растворимые в бензоле и хлористом метиле.

Реакция комплексов 7 и 8 с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ напоминает аналогичную реакцию RePd комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pd}(\text{dppe})$ и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pd}(\text{dppp})$, однако ReFePt кластеры 1 и 2 в отличие от 5 и 6 [21] не реагируют с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, и происходит селективное образование только трехъядерных кластеров, побочных продуктов при этом не наблюдается. Кластеры 1 и 2 по реакциям RePt биядерных комплексов с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ образуются селективно, но их выход не удается увеличить при использовании больших избытков нонакарбонила дижелеза и увеличении времени реакции. Поэтому для увеличения выходов $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$ (1) и $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$ (2) нами был опробован другой подход.

Ранее для трехъядерного кластера типа $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ была показана возможность замещения карбонильного лиганда при атоме платины на триизопропилфосфитный лиганд с образованием пентакарбонильного кластера $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$ [25]. Однако возможность замещения как фосфинового, так и карбонильного лигандов при платине в $\text{CrMnFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ не была исследована. Известно, что замещение терминальных трифенилфосфиновых лигандов на дифосфины в комплексах $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) протекает легко и приводит к образованию биядерных μ -винилиденовых комплексов, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды при атоме платины, с количественными выходами [23, 29, 30]. Поэтому нами были изучены реакции $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_3$ (3) с дифосфинами (dppe и dppp). Проведенные эксперименты показали, что при взаимодействии кластера 3 с дифосфином происходит замещение как карбонильного, так и трифенилфосфинового лигандов при атоме платины исходного кластера на хелатный дифосфиновый лиганд. При этом выходы соединений 1 и 2 значительно увеличиваются (87 и 83 % соответственно) по сравнению с выходами кластеров, полученных по реакции биядерных комплексов 7 и 8 с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, (рис. 3).

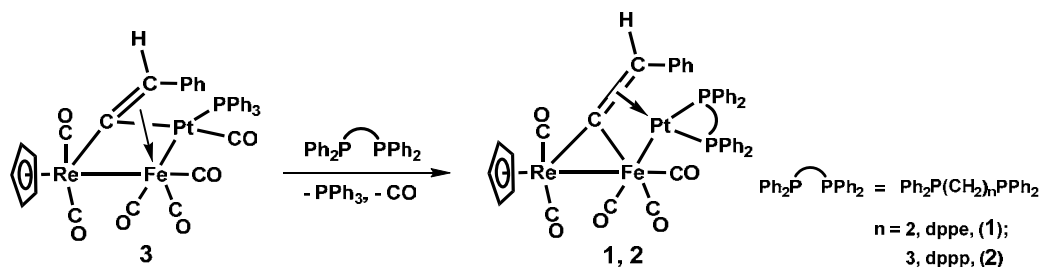


Рис. 3

Таблица. Данные спектров ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C (δ , ppm, [J , Hz]) кластеров $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}\equiv\text{C}^2\text{HPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$ (1), $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C}\equiv\text{C}^2\text{HPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$ (2), $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C}\equiv\text{C}^2\text{HPh})(\text{CO})_5(\mu\text{-dppm})$ (9) и комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}\equiv\text{C}^2\text{HPh})\text{Pt}(\text{dppe})$ (7), $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}\equiv\text{C}^2\text{HPh})\text{Pt}(\text{dppp})$ (8)

Комплекс	ЯМР						
	^{13}C			^1H		^{31}P	
	C^1	C^2	C_5H_5	$=\text{C}^2\text{HPh}$	C_5H_5	P^1	P^2
1	263,9 д $^2J_{\text{CP}} = 4$ *255,1 с	96,6 д $^2J_{\text{CP}} = 29$ *96,3 д $^2J_{\text{CP}} = 28$	90,1 с *89,4 с	7,01 д $^3J_{\text{PH}} = 29$ $^4J_{\text{HP1}} = 7,7$ $^4J_{\text{HP12}} = 11,67$ *7,11 д $^4J_{\text{HP1}} = 7,7$	5,13 с *5,37 с	52,56 д $J_{\text{PIP}} = 3300$ $^2J_{\text{PP}} = 7,08$ *48,76 д $J_{\text{PIP}} = 3300$ $^2J_{\text{PP}} = 11,6$	52,00 д $J_{\text{PIP}} = 3600$ $^2J_{\text{PP}} = 7,08$ *49,90 д $J_{\text{PIP}} = 3500$ $^2J_{\text{PP}} = 11,6$
2	-	-	-	7,00 дд $^3J_{\text{PH}} = 51$ $^4J_{\text{HP1}} = 8,6$ $^4J_{\text{HP12}} = 10,6$ *7,11 д $^4J_{\text{HP1}} = 4,0$	5,95 с *5,35 с	1,52 д $^2J_{\text{PP}} = 34,7$ $J_{\text{PIP}} = 3231$ $^*-0,43$ д $^2J_{\text{PP}} = 35,6$ $J_{\text{PIP}} = 3449$	-0,77 д $^2J_{\text{PP}} = 34,7$ $J_{\text{PIP}} = 3488$ $^*-1,54$ д $^2J_{\text{PP}} = 35,6$ $J_{\text{PIP}} = 3125$
7	234,57 дд $J_{\text{PIC1}} =$ $= 764,05$ $^2J_{\text{C1P}} = 66,46$	138,34 дд $^2J_{\text{PIC2}} = 101,4$ $^3J_{\text{C2P}} = 2,91$	86,31 с	8,02 дд $^3J_{\text{PH}} = 20,83$ $^4J_{\text{PH}} = 13,14$ $^4J_{\text{PH}} = 14,29$	5,09 с	49,20 д $^2J_{\text{PP}} = 36,34$ $J_{\text{PIP}} = 4267$	51,89 д $^2J_{\text{PP}} = 36,34$ $J_{\text{PIP}} = 2493$
8	233,41 дд $J_{\text{PIC1}} = 813,79$ $^2J_{\text{C1P}} = 65,55$ 2,59	137,61 т $^2J_{\text{PIC2}} =$ $= 104,99$	85,61с	7,17 дд $^3J_{\text{PH}} = 17,66$ $^4J_{\text{PH}} = 13,19$ $^4J_{\text{PH}} = 15,42$	4,82 с	14,77 д $^2J_{\text{PP}} = 6,24$ $J_{\text{PIP}} = 4285$	9,90 д $^2J_{\text{PP}} = 6,24$ $J_{\text{PIP}} = 2312$
9	311,70 с $J_{\text{PIC1}} = 68,5$	94,17 д $^2J_{\text{PIC2}} = 169,6$ $^3J_{\text{PC2}} = 3,4$	88,25 с *88,46 с	7,01 д $^3J_{\text{PH}} = 55,1$ $^4J_{\text{PH}} = 3,0$ *6,23 с $^3J_{\text{PH}} = 54,3$ $^4J_{\text{PH}} = 3,0$	4,49 с *4,80 с	17,84 д $J_{\text{PIP}} = 3439$ $^2J_{\text{PP}} = 31$ *12,89 д $J_{\text{PIP}} = 3346$ $^2J_{\text{PP}} = 29$	65,96 д $J_{\text{PIP}} = 96$ $^2J_{\text{PP}} = 31$ *68,74 д $J_{\text{PIP}} = 58$ $^2J_{\text{PP}} = 29$

Примечание * – химические сдвиги изомеров кластеров.

Полученные соединения изучены методами ИК-, ЯМР-спектроскопии. В таблице приведены основные данные спектров ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C кластеров **1** и **2**.

Из данных ЯМР-спектров полученных соединений (таблица) видно, что кластеры **1** и **2** в растворах находятся в виде смеси двух изомеров. На основе измерения соотношений инте-

гральных интенсивностей сигналов атомов фосфора в спектрах ЯМР ^{31}P и сигналов циклопентадиенильных лигандов в спектрах ЯМР ^1H кластеров установлено, что соотношение изомеров составляет 3:1 и 1:1 для кластеров **1** и **2** соответственно.

О наличии в полученных кластерах мостикового $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ -координированного винилиденового лиганда однозначно свидетельствуют данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , в которых сигналы винилиденового и циклопентадиенильного лигандов находятся в областях δ типичных для μ_3 -винилиденовых трехъядерных кластеров (табл. 1) [11, 26]. Однако в ЯМР-спектрах синтезированных кластеров **1** и **2** обнаружены некоторые особенности, которые дают возможность лучше понять их строение.

Так, например, при переходе от исходного биядерного комплекса $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C=CHPh})\text{Pt}(\text{dppe})$ (**7**) к соответствующему кластеру $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$ (**1**) в спектре ЯМР ^{13}C наблюдается не только смещение химических сдвигов атомов C^1 и C^2 винилиденового лиганда, но также изменение величины их констант J_{Cp} (таблица). В спектре ЯМР ^{13}C кластера **1** константа спин-спинового взаимодействия у атома C^2 в несколько раз больше, чем у атома C^1 , в исходном комплексе **7** с мостиковым μ_2 -винилиденовым лигандом, и наоборот, константа $^2J_{\text{Cp}}$ атома C^1 в несколько раз больше константы $^3J_{\text{Cp}}$ атома C^2 (таблица). Такое изменение значений констант J_{Cp} атомов C^1 и C^2 свидетельствует о π -координации винилиденового лиганда с атомом платины в **1**. Ранее подобное изменение констант J_{Cp} наблюдалось при переходе от биядерного RePd комплекса к ReFePd трехъядерному кластеру **5**, в котором согласно рентгеноструктурным данным винилиденовый лиганд образует σ -связи с атомами рения и железа и π -связь с атомом палладия [21].

В исходных биядерных комплексах **7** и **8** атомы фосфора дифосфиновых лигандов неэквивалентны и находятся в разных положениях относительно μ -винилиденового лиганда [23, 30]. Эта неэквивалентность отражается в их спектрах ЯМР ^{31}P . Так, сигнал в слабом поле, имеющий большую величину константы J_{PtP} , был отнесен к атому P^1 , находящемуся в *цис*-положении к винилиденовому лиганду, а сигнал в сильном поле со значительно меньшей константой J_{PtP} – к атому P^2 в *транс*-положении к винилидену. В спектрах ЯМР ^{31}P трехъядерного кластера $\text{CpMnFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\mu\text{-dppm})$ (**9**) найдено, что разница между химическими сдвигами ядер P^1 и P^2 лиганда *dppm* составляла 50 м.д., а константа J_{PtP} атома фосфора, координированного с железным фрагментом, была в 60 раз меньше константы J_{PtP} атома фосфора, координированного с платиной (таблица) [28]. Эти данные свидетельствуют о том, что в **9** один фосфор лиганда *dppm* координирован с атомам платины, а другой – с атомом железа. Подобные сдвиги атомов фосфора и константы J_{PtP} обнаружены и для других соединений, в которых хелатные дифосфины связывают атомы железа и платины [31, 32]. В спектрах ЯМР ^{31}P кластеров **1** и **2** также наблюдаются неэквивалентные сигналы ядер фосфора (таблица), что свидетельствует о том, что оба атома фосфора дифосфинового лиганда связаны с платиновым фрагментом.

Таким образом, показано, что кластеры $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppe})$ (**1**) и $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{dppp})$ (**2**) могут быть синтезированы с помощью двух разных подходов. Первый метод основан на металлировании биядерных винилиденовых комплексов **7** и **8**, в ходе которого происходит координация фрагмента $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ по связи $\text{C}=\text{C}$ винилиденового лиганда исходного комплекса, при этом образуется триметаллический остов ReFePt , а винилиденовый лиганд приобретает мостиковую $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ -конфигурацию. Второй метод состоит в

модификации лигандного окружения известного ReFePt кластера **3**, при этом идет замещение карбонильного и трифенилфосфинового лигандов в платинасодержащем фрагменте исходного кластера на хелатный дифосфиновый лиганд, конфигурация металлоостова не изменяется. На основании анализа данных спектров ИК и ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C и сравнения их с данными ранее синтезированных би- и трехъядерных соединений предложено строение трехъядерных кластеров **1** и **2**. Установлено, что винилиденовый лиганд в этих соединениях координирован с тремя атомами металлов, образуя σ -связи с атомами рения и железа и π -связь с атомом платины; оба атома фосфора дифосфиновых лигандов связаны с платиновым фрагментом.

Работа выполнена в рамках комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № II.2 «Интеграция и развитие», проект № II.2П.V44-13 «Синтез и исследование свойств гетерометаллических трехъядерных винилиденовых кластеров – перспективных предшественников гетерометаллических материалов и новых химических веществ».

Список литературы

1. Sculfort S., Braunstein P. Intramolecular d10-d10 interactions in heterometallic clusters of the transition metals. *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40(5). P. 2741–2760.
2. Adams R.D. Metal segregation in bimetallic clusters and its possible role in synergism and bifunctional catalysis. *J. Organomet Chem.* 2000. Vol. 600 (1–2). P. 1–6.
3. Xiao J., Puddephatt R.J. Pt-Re clusters and bimetallic catalysts. *Coord. Chem. Rev.* 1995. Vol. 143. P. 457–500.
4. Ungva F. Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 2000. *Coord. Chem. Rev.* 2001. Vol. 218. P. 1–41.
5. Thomas J.M. et al. High-performance nanocatalysts for single-step hydrogenations. *Acc. Chem. Res.* 2003. Vol. 36, № 1. P. 20–30.
6. Werner H. Vinylidenerhodium complexes as promising tools for C-C coupling reactions *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol. 248, № 15–16. P. 1693–1702.
7. Ritleng V., Chetcuti M.J. Hydrocarbyl ligand transformations on heterobimetallic complexes. *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107(3). P. 797–858.
8. Wheatley N., Kalck P. Structure and reactivity of early-late heterobimetallic complexes. *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99(1). P. 3379–3419.
9. Adams R.D., Captain B. Hydrogen activation by unsaturated mixed-metal cluster complexes: new directions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. Vol. 47, № 2. P. 252–257.
10. Able E.W., Stone F.G.A., Wilkinson G. Comprehensive Organometallic Chemistry: Heteronuclear metal-metal bonds. Vol. 10. Under ed. Adams R.D. Pergamon, 1995. 423 p.
11. Bruce M.I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes. *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91(2). P. 197–257.
12. Zhang L. et al. Remarkable Reactions of Cationic Carbyne Complexes of Manganese and Rhenium with the Carbonylrhodium Anion $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$. A Novel Route to Heteropolymetallic Bridging Carbyne Complexes with μ - and μ_3 -Carbyne Ligands. *Organometallics*. 2003. Vol. 22(5). P. 4369–4371.

13. Werner H. et al. The Rhodium Compounds $C_5H_5Rh(=C=CHR)P^iPr_3$ as Building Blocks for the Synthesis of Heterometallic Di- and Trinuclear Vinylidene-Bridged Complexes. *Chem. Ber.* 1988. Vol. 121. P. 1565–1573.
14. Berenguer J.R., Lalinde E., Teresa Moreno M. An overview of the chemistry of homo and heteropolynuclear platinum complexes containing bridging acetylide ($\mu-C\equiv CR$) ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254(7–8). P. 832–875.
15. Stone F.G.A. Zero-valent platinum complexes and their role in the synthesis of di-, tri-, and tetra-nuclear metal compounds. *Inorg. Chim. Acta.* 1981. Vol. 50. P. 33–42.
16. Bruce M.I. Transition Metal Complexes Containing Allenylidene, Cumulenylidene, and Related Ligands. *Chem. Rev.* 1998. Vol. 98(8). P. 2797–2858.
17. Werner H. et al. Ambidentate Behavior of Mononuclear Vinylidenerhodium Complexes – Novel C-C Coupling of a Methyl to a Vinylidene Group. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984. Vol. 23. P. 431–432.
18. Kolobova N.E. et al. Reactions of manganese π -acetylenic, η -vinylidenic, and η -allenylidenic complexes with $Fe_2(CO)_9$ crystal and molecular structure of $Cp(CO)_2Mn(\mu_2-C=CHCOOCH_3)Fe(CO)_4$. *J. Organomet. Chem.* 1982. Vol. 228. P. 265–272.
19. Werner H. et al. Synthese und Kristallstruktur von Heterometall-zweikernkomplexen mit Vinyliden-brückenliganden. *J. Organomet. Chem.* 1985. Vol. 289. P. C5–C12.
20. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes. XVIII. Synthesis and molecular structure of the novel trinuclear μ_3 -vinylidene complex $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_6(PPh_3)$. *J. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 694(1). P. 127–130.
21. Verpekin V.V. et al. Chemistry of vinylidene complexes. XXIII. Binuclear rhenium–palladium vinylidene bridged complexes, their reactions with diiron nonacarbonyl. *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 770. P. 42–50.
22. Верпекин В.В., Чудин О.С., Пирязев Д.А., Рубайло А.И., Громилов С.А., Семейкин О.В. Новый трехъядерный μ_3 -винилиденовый кластер $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_5[P(OPr^i)_3]_2$. *Журнал структурной химии.* 2015. Vol. 44. P. 823–825.
23. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes. XXI. Synthesis, spectroscopic and structural study of the RePt and MnPt μ -vinylidene complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 2013. Vol. 394. P. 328–336.
24. Braye E.H. et al. Diiron Enneacarbonyl. John Wiley & Sons, Inc. P. 178–181.
25. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes XI. Synthesis of trinuclear MnFePt complexes by means of consecutive assembly out of mono- and dimetal vinylidene precursors. *Inorganica Chim. Acta.* 1995. Vol. 230. P. 97–104.
26. Antonova A.B. Use of the $Mn=C=C$ system in organometallic and organic synthesis *Coord. Chem. Rev.* 2007. Vol. 251(11–12). P. 1521–1560.
27. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes XII. Transmetalation of the η^5 -vinylidene ligand in the reaction of $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(dppp)$ with $Fe_2(CO)_9$. Formation of new Pt, $PtFe_2$ and $PtFe_3$ complexes. *J. Organomet. Chem.* 1996. Vol. 524. P. 81–85.
28. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes. XIII. The reaction between $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(\eta^2-dppm)$ and $Fe_2(CO)_9$: simultaneous formation of the μ_3 -vinylidene MnFePt and μ_4 -vinylidene $PtFe_3$ clusters. Crystal structure of $(\eta^5-C_5H_5)MnFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_6[\eta^1-PPh_2CH_2P(=O)Ph_2]$. *J. Organomet. Chem.* 1999. Vol. 577. P. 238–242.

29. Antonova A.B. et al. Chemistry of vinylidene complexes X. Synthesis and characterization of the vinylidene bridged complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$ with chelating diphosphine ligands $\text{P-P} = \text{dppm}$, dppe or dppp at the platinum atom. *Inorganica Chim. Acta*. 1991. Vol. 182. P. 49–54.

30. Антонова А.Б. et al. Химия винилиденовых комплексов. Сообщение 19 . Новые гетерометаллические μ -винилиденовые комплексы со связями Re-M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$). Молекулярная структура $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{RePt}(\mu\text{-C=CHPh})(\mu\text{-CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2009. Vol. 5. P. 933–940.

31. Knorr M., Strohmam C., Braunstein P. Reactivity of Silylated Dinuclear Iron-Platinum Acyl Complexes: Formation of μ -Vinylidene Complexes and Crystal Structures of the Acyl Complex $[(\text{OC})_3\{(\text{MeO})_3\text{Si}\}\text{Fe}(\mu\text{-dppm})\text{Pt}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{t-BuNC})]$ and the μ -Vinylidene Complex $[(\text{OC})_3\text{Fe}\{\mu\text{-C=C(H)Ph}\}(\mu\text{-dppm})\text{Pt}(\text{PPh}_3)]$. *Organometallics*. 1996. Vol. 15, № 6. P. 5653–5663.

32. Braunstein B.P. et al. Mixed-Metal Cluster Formation By Carbonylmetalate-Induced Pt-P Bond Cleavage in $[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987. Vol. 26. P. 88–89.